

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-224201

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl.

C08L 27/12
C08K 5/138
C08L 29/10

(21)Application number : 06-035313

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD

(22)Date of filing : 08.02.1994

(72)Inventor : YAMAMOTO YUICHI
TATSU HARUMI

(54) FLUOROCOPOLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorocopolymer composition which can give a vulcanizate having low compression set by mixing a specified fluoroterpolymer with a di(alkali metal) salt of a bisphenol compound.

CONSTITUTION: Tetrafluoroethylene, perfluoro(methyl vinyl ether) and 1,1,3,3,3-pentafluoropropene are subjected to emulsion polymerization at 40-85° C under a pressure of 3-8 MPa in the presence of a water-soluble inorganic peroxide or a redox catalyst to obtain a fluorocopolymer comprising 45-80mol% tetrafluoroethylene, 20-50mol% perfluoro(methyl vinyl ether) and 0.1-5mol% pentafluoropropene and having a viscosity η_{sp}/c of 0.5-5dl/g as measured at 35° C in an inert liquid based on perfluoro(2-butyltetrahydrofuran). 100 pts.wt. this copolymer is mixed with 0.5-10 pts. wt. di(alkali metal) salt of a bisphenol compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.10.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2850940

[Date of registration] 13.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-224201

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	LGH			
C 0 8 K 5/138	KFY			
C 0 8 L 29/10	L G Z			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-35313

(22) 出願日 平成6年(1994)2月8日

(71) 出願人 000230249
日本メクトロン株式会社
東京都港区芝大門1丁目12番15号
(72) 発明者 山本 祐一
茨城県高萩市高戸433-1
(72) 発明者 遠 春美
茨城県日立市弁天町3-8-4
(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体組成物

(57) 【要約】

【目的】 テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体中に架橋部位形成単量体を共重合させた含フッ素共重合体およびビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩を含有する含フッ素共重合体組成物であって、圧縮永久歪の低い加硫物を与え得るものを提供する。

【構成】 テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン3元共重合体およびビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩を含有する含フッ素共重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン3元共重合体およびビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩を含有してなる含フッ素共重合体組成物。

【請求項2】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペンを共重合反応させることを特徴とする含フッ素共重合体の製造法。

【請求項3】 テトラフルオロエチレン約45〜80モル%、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)約20〜50モル%およびペンタフルオロプロペン約0.1〜5モル%の共重合組成を有し、 η_{sp}/c が約0.5〜5dl/g(35°C、フロリナートFC-77)である含フッ素共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素共重合体組成物に関する。更に詳しくは、圧縮永久歪の低い加硫物を与え得る含フッ素共重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(メチルビニルエーテル)との共重合体は、完全にフッ素化されているので、化学薬品等に対してすぐれた耐性を示す一方、架橋部位を有しないため、架橋点を形成し得る単量体、例えば含ヨウ素化合物、含臭素化合物、含ヨウ素臭素化合物、シアノ基含有不飽和化合物、フェノキシ基含有不飽和化合物等のパーオキシサイド加硫可能な架橋部位を形成し得る化合物を共重合体中に導入する必要がある。

【0003】また、特開昭60-44511号公報には、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体中に、一般式 $R_1CH=CR_2R_3$ ($R_1, R_2: H, F, R_3: H, F, \text{アルキル基}, \text{パーフルオロアルキル基}$)で表わされる架橋部位を有する単量体、例えば $CH_2=CH_2$ 、 $CH_2=CHF$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CHF=CF_2$ 、 $CH_2=CHF_2$ 、 $CH_2=CHCF_3$ 等を、好ましくはトリフルオロエチレンまたはフッ化ビニリデンを共重合させ、これをビスフェノールAF二カリウム塩などで加硫すると、著しく改善された架橋特性および圧縮永久歪特性を示すようになると述べられている。

【0004】しかしながら、本発明者らの検討したところによれば、好ましい架橋部位形成単量体とされているトリフルオロエチレンをテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体中に共重合させ、ビスフェノールAF二カリウム塩で加硫した場合においても、加硫物の圧縮永久歪特性は十分に満足されるレベルに達しているとはいえないのが実情である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体中に架橋部位形成単量体を共重合させた含

フッ素共重合体およびビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩を含有する含フッ素共重合体組成物であって、圧縮永久歪の低い加硫物を与え得るものを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン3元共重合体およびビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩を含有する含フッ素共重合体組成物によって達成される。

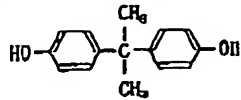
【0007】テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペンの共重合は、乳化重合、けん濁重合、塊状重合等の任意の重合方法によって行うことができるが、経済性の面からは乳化重合法が好ましい。乳化重合反応は、水溶性無機過酸化物質またはそのレドックス系を触媒として、パーフルオロオクタン酸アンモニウム等の界面活性剤を用いて、一般に圧力約3〜8Ma、温度約40〜85°Cの条件下で行われる。

【0008】この際、3元共重合体中には、本発明の目的を阻害しない範囲内、一般には約20モル%以下、好ましくは約10モル%以下の割合で、他のビニル単量体またはオレフィン性単量体、例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキレンオキシアルキルビニルエーテル)、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン等を更に共重合させることもできる。

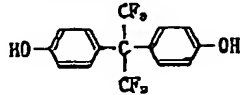
【0009】得られる3元共重合体は、一般に35°C、フロリナートFC-77(住友3M製品で、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を主成分とした不活性液体)中で測定した η_{sp}/c が約0.5〜5dl/gの粘度特性を有しており、テトラフルオロエチレンが約45〜80モル%、好ましくは約47〜65モル%、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)が約20〜50モル%、好ましくは約35〜50モル%、またペンタフルオロプロペンが約0.1〜5モル%、好ましくは約0.1〜3モル%の組成(^{19}F NMR、赤外線吸収スペクトルなどで測定)を有するものが、ビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩による加硫に用いられる。テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(メチルビニルエーテル)の共重合割合は、この種の含フッ素共重合体で用いられている共通の共重合割合である。また、架橋性基として共重合されるペンタフルオロプロペンについては、これ以下の共重合割合では、目的とする改善された圧縮永久歪を有する共重合体を得ることができず、一方これ以上の割合で共重合させると、共重合体の加工性が低下するようになる。

【0010】3元共重合体の加硫は、3元共重合体100重量部当たり約0.5〜10重量部、好ましくは約1〜6重量部のビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩を用いること

によって行われる。ビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩としては、ビスフェノールA



またはビスフェノールAF



、好ましくはビスフェノールAFの二ナトリウム塩、二カリウム塩、一ナトリウム一カリウム塩等が用いられる。

【0011】組成物中には、以上の必須成分以外に、カーボンブラック等の充填剤、2価金属の酸化物または水酸化物等の受酸剤等が必要に応じて添加される。加硫は、約100~250℃で約1分間~2時間程度行われるプレス加硫(一次加硫)および約150~300℃で約0~30時間程度行われるオープン加硫(二次加硫)によって行われるが、*

テトラフルオロエチレン [TFE]

650g

パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FME]

1850g

1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン [5FP]

40g

を仕込み、45℃に昇温させた後、過硫酸アンモニウム5.5gおよび亜硫酸水素ナトリウム0.3gを加えて、重合反応を開始させた。この温度で17時間重合反応を継続した後、未反応ガスをバージし、冷却して重合反応を終了させた。得られた水性ラテックスを10%塩化ナトリウム水溶液で塩析し、水洗、乾燥して、白色ゴム状共重合体としての含フッ素エラストマー(TFE:FME:5FPモル比=55.4:44.0:1.6; $\eta_{sp}/c=2.8$)を1130g得た。

【0015】得られた含フッ素エラストマー100重量部に、MTカーボンブラック5重量部、酸化鉛4重量部およびビスフェノールAF二カリウム塩3重量部を加え、ロールミルで混練した。混練物を180℃で10分間プレス加硫した後、

100℃から200℃へ4時間かけて昇温

200℃に20時間保持

200℃から280℃へ6時間かけて昇温

測定項目		※	
		実施例	比較例
硬 さ	(JIS A)	80	80
100%モジュラス	(kg/cm ²)	59	52
引張強さ	(kg/cm ²)	191	180
伸び	(%)	258	250
圧縮永久歪			
200℃	(%)	35	71
230℃	(%)	36	81
250℃	(%)	39	94

* オープン加硫は段階的に温度を上げて行うことが好ましい。その際、加硫速度を高めるために、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6等の加硫促進剤を併用することも有効である。

【0012】

【発明の効果】テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体中に架橋部位形成単体として1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペンを共重合させ、これをビスフェノール型化合物二アルカリ金属塩で加硫すると、加硫物性が改善されると共に圧縮永久歪の点が大幅に改善された加硫物が得られる。

【0013】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0014】実施例

内容積10Lのオートクレーブ中に、水3660g、ヘキサフルオロイソプロパノール66g、Na₂HPO₄・12H₂O 11.0g、NaOH 2.2gおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム15.4gを仕込み、窒素ガス置換した後、

※ 280℃に18時間保持

するという合計48時間のオープン加硫を行った。得られた加硫物について、加硫物性(JIS K-6301による)および圧縮永久歪(200℃、230℃または250℃で70時間)を測定した。

【0016】比較例

実施例において、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン40gの代わりに、トリフルオロエチレン(3FE)25gを用いて共重合反応を行い、白色ゴム状共重合体としての含フッ素エラストマー(TFE:FME:3FEモル比=59.4:39.1:1.5; $\eta_{sp}/c=2.7$)を1090g得た。得られた含フッ素エラストマーについての加硫および測定が、実施例と同様に行われた。

【0017】以上の実施例および比較例における測定結果は、次の表に示される。

【手続補正書】

【提出日】平成6年9月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ
(メチルビニルエーテル) および1, 1, 3, 3, 3-

ペンタフルオロプロベンの共重合は、乳化重合、けん濁
重合、塊状重合等の任意の重合方法によって行うことが
できるが、経済性の面からは乳化重合法が好ましい。乳
化重合反応は、水溶性無機過酸化物またはそのレドッ
クス系を触媒として、パーフルオロオクタン酸アンモニ
ウム等の界面活性剤を用いて、一般に圧力約3～8MP
a、温度約40～85℃の条件下で行われる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.